

Cr<sub>3</sub><sup>+</sup> の光解離分光：解離過程の励起エネルギー依存性

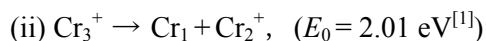
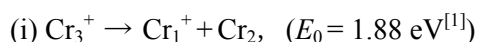
(コンボン研\*・東大院理\*\*・豊田工大\*\*\*・東北大金研\*\*\*\*)

○間嶋拓也\*, 登野健介\*\*, 寺寄亨\*\*\*, 川添良幸\*\*\*\*, 近藤保\*\*\*

【序】 クロムの特徴は、原子の基底状態において非常に高いスピンモーメント (6μ<sub>B</sub>) を持ちながら、それらが反強磁性的な結合状態を形成しやすい点にある。2 量体 (Cr<sub>2</sub>) は反強磁性的な 1 重項状態を基底状態として持つ。3 量体以上においては、高い局在スピンモーメントの反強磁性的な結合により、複雑な磁気構造を持つことが予想されるがその構造は良く分かっていない。本研究では Cr<sub>3</sub><sup>+</sup> の幾何・電子構造と磁気特性の研究を目的に光解離分光を行い、光解離断面積および解離イオン生成分岐比を測定した。光解離断面積は、解離エネルギーよりも十分に高い領域では、光吸収スペクトルに対応するものである。また、密度汎関数計算 (DFT) を用いて Cr<sub>3</sub><sup>+</sup> の構造計算を行い、実験との比較によりその妥当性を検証した。

【実験・計算方法】 Cr クラスタイオンはレーザー蒸発法により生成し、Cr<sub>3</sub><sup>+</sup> のみを選択して波長可変レーザー光と交差させる。光吸収に伴い生成した解離イオンと親イオンを飛行時間法によって質量分析し、それらの強度比から光解離断面積を導出した。計算は、東北大学金属材料研究所計算材料学センタースーパーコンピューティングシステムの Gaussian03 プログラムを用いて行った。まず DFT 構造最適化によって安定構造を推定し、次に時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) によって振動子強度および光吸収スペクトルの算出を行った。基底関数には 6-311+G\* を、交換・相関汎関数には BLYP, BPW91 を用いた。

【実験結果】 図 1(a), (b) に実験結果を示す。それぞれ、解離イオンとして Cr<sub>1</sub><sup>+</sup> および Cr<sub>2</sub><sup>+</sup> が生成される部分光解離断面積を示している。Cr<sub>3</sub><sup>+</sup> の解離過程は次の 3 通りにまず分類できる。



E<sub>0</sub> は、衝突解離実験<sup>[1]</sup>により報告されている解離しきいエネルギーを示している。Cr<sub>1</sub><sup>+</sup> 生成の断面積には (i) と (iii) の過程が含まれ、Cr<sub>2</sub><sup>+</sup> 生成の断面積は (ii) の過程に対応する。Cr<sub>1</sub><sup>+</sup> と Cr<sub>2</sub><sup>+</sup> の生成が、それぞれの過程のしきいエネルギー付近から速やかに進行していることが分かる。しきいエネルギー近傍を詳しく見ると、Cr<sub>2</sub><sup>+</sup> 生成断面積に 1.48 eV, 1.68 eV 付近の弱いピークが認められたが、これらは 2 光子過程であった。一方、2.0 eV 以上での解離は 1 光子過程であることを確認した。

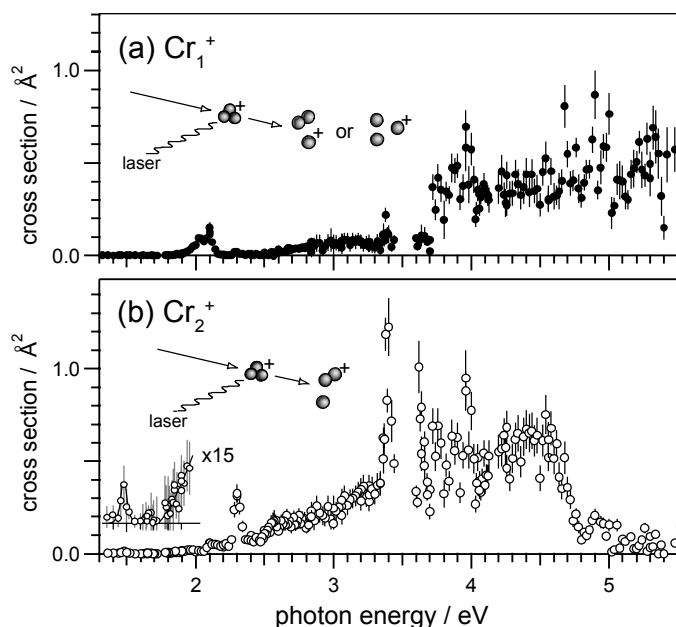
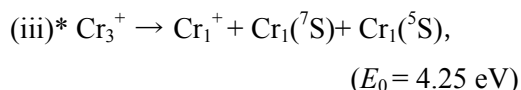
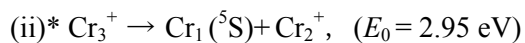


図 1. Cr<sub>3</sub><sup>+</sup> の部分光解離断面積 ((a) Cr<sub>1</sub><sup>+</sup> 生成, (b) Cr<sub>2</sub><sup>+</sup> 生成).

【考察：解離過程】 分解片イオンの生成分岐比を図 2 に示す．分岐比は，励起エネルギーに依存して多くの段階を経て変化しており，上記の 3 つの分類のみでは説明出来ない．そこで Cr 原子については基底状態( $^7S$ )だけでなく励起状態原子 Cr ( $^5S$ )の生成を仮定して，解離生成物が基底状態である(i) - (iii)の  $E_0$  値に加えて，次の解離過程(ii)\*,(iii)\* の  $E_0$  値を考える．



これらの  $E_0$  値は(ii), (iii)の  $E_0$  値に Cr ( $^5S$ )の励起エネルギー 0.94 eV を加えて算出した値である．以上 5 過程のしきいエネルギーをイオン生成分岐比の励起エネルギー依存性と関連付けると，分解過程が以下のように説明できることが分かった．まず 1.8~2.0 eV で，過程(i)によ

って  $Cr_1^+$  が生成される．過程(ii)の  $Cr_2^+$  生成の  $E_0 (=2.01 \text{ eV})$  を越えると直ぐに  $Cr_2^+$  が優勢となる．その後，一旦減少に転じた  $Cr_2^+$  が 2.9 eV 付近で再び増加しているが，この光子エネルギーはちょうど過程(ii)\*の  $E_0$  に対応しており，Cr ( $^5S$ )への解離経路が新たに開かれたためと考えられる．過程(iii)の  $E_0$  を越えた 3.6 eV 付近から，基底状態原子・イオンへの 3 体分裂によって  $Cr_1^+$  が急増するが，この増加は分岐比 0.4 程度で留まっており，励起状態原子を伴った  $Cr_2^+$  生成の過程(ii)\*が主過程である．さらに，4.6 eV 付近を越えると，過程(ii)\*の  $Cr_2^+$  も解離して過程(iii)\*へ移行し，3 体分裂のみが観測される．現在，他の励起状態や生成物の運動エネルギーの寄与を考慮して，更に解析を進めている．

【計算結果および実験との比較】 計算結果を図 3 に示す．DFT 構造最適化(BLYP)の結果， $C_{2v}$ の対称性において図中に示した安定構造が得られた．原子当り  $4 \mu_B$  以上の大きな局在スピンモーメントを持ち，強磁性的な底辺の 2 原子はその結合距離を大きくすることにより安定化し，同時に残る 1 原子との反強磁性結合を維持している．また，対称性を崩して一方の反強磁性結合を 1.82 Å まで短くすることにより 23 meV 安定化する結果も得られており，室温では，その程度の幾何構造のゆらぎがある可能性が示唆される．但し，BPW91 においてはそのような非対称な安定構造は見つからなかった．BLYP で得られた図中の構造に対して TD-DFT 計算により振動子強度を計算し，半値全幅 0.04 eV のガウス関数で幅を持たせて導出した光吸収スペクトルを同図に示している．計算結果は概ね実験結果の傾向を再現しており，推定された構造の妥当性を示しているものとする．

[1] C. -X. Su and P. B. Armentrout, J. Chem. Phys. **99** (1993) 6506.

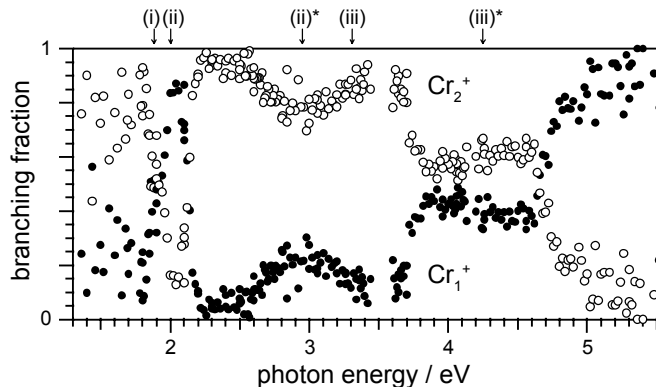


図 2. 分解片イオン生成分岐比の励起エネルギー依存性と解離過程(i)-(iii), (ii)\*, (iii)\*のしきいエネルギー  $E_0$  の位置.

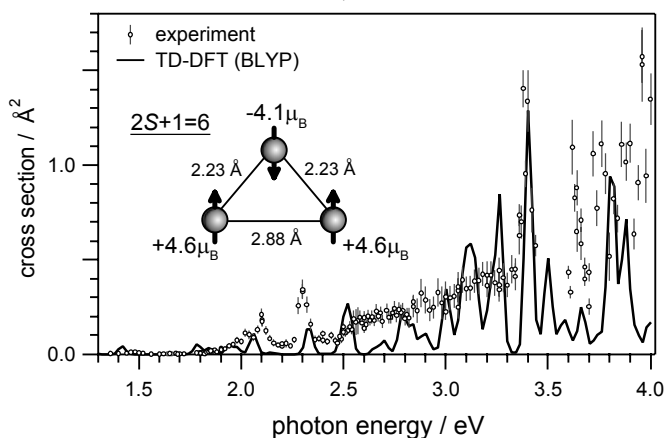


図 3. TD-DFT 計算によって算出された光吸収スペクトルと  $Cr_3^+$  光解離断面積 (実験) との比較.